

aThis Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

B54

1/9/1

DIALOG(R) File 347:JAPIO  
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

00971778 \*\*Image available\*\*  
PREPARATION OF MACROCYCLIC ETHYLENEDIOATE

PUB. NO.: 57-122078 A]

PUBLISHED: July 29, 1982 (19820729)

INVENTOR(s): HIDA TAKASHI

KITAMURA SATOSHI

KANAZAWA MOTOKI

APPLICANT(s): NISSO YUKA KOGYO KK [401465] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 56-007279 [JP 817279]

FILED: January 22, 1981 (19810122)

INTL CLASS: [3] C07D-321/00

JAPIO CLASS: 14.1 (ORGANIC CHEMISTRY -- Organic Compounds); 14.4 (ORGANIC CHEMISTRY -- Medicine)

JOURNAL: Section: C, Section No. 132, Vol. 06, No. 219, Pg. 44, November 02, 1982 (19821102)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To prepare the titled substance useful as a musk perfume, in high purity and yield, by carrying out the thermal depolymerization cyclization of a linear polyester obtained by polycondensation while adding ethylene glycol, etc. used as a component of the polyester to the depolymerization system, thereby preventing the viscosity increase of the residual polymer.

CONSTITUTION: The titled compound is prepared by the thermal depolymerization of a linear polyester obtained by the polycondensation of an aliphatic dicarboxylic acid of formula (1 is 6-14; R is H or lower alkyl) or its ester, e.g. suberic acid, azelaic acid, etc. and ethylene glycol, or the above aliphatic dicarboxylic acid and ethylene oxide. In the above process, ethylene glycol and or an oligoester of the same kind as those used in the depolymerization and having average polymerization degree of 2-20 are added to the depolymerization reaction system at an arbitrary stage of the depolymerization. A known catalyst such as lead nitrate, etc. can be used as the depolymerization catalyst.

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭57-122078

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 07 D 321/00

識別記号

厅内整理番号  
6580-4C

⑪ 公開 昭和57年(1982)7月29日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑪ 大環状エチレンジオエートの製造法

⑪ 特 願 昭56-7279

⑪ 出 願 昭56(1981)1月22日

⑪ 発明者 飛田俊

市原市辰巳台東3丁目14番地

⑪ 発明者 北村悟志

市原市辰巳台東3丁目14番地

⑪ 発明者 金沢泉樹

千葉市新宿1丁目3番7号

⑪ 出願人 日曹油化工業株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目

1番地

⑪ 代理人 弁理士 伊藤晴之 外1名

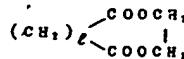
## 明 端 奏

## 1. 発明の名称

大環状エチレンジオエートの製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式  $ROOC(CH_2)_nCOOR$  (式中  $n$  は 6 ~ 14 の正整数であり、R は水素原子又は低級アルキル基のいずれかを示す。) で示される脂肪族ジカルボン酸もしくはそのエステルとエチレングリコール又は脂肪族ジカルボン酸とエチレンオキシドを共鳴合させて環状ポリエステルとし、環状ポリエステルを熱解離して一段式。



(式中  $n$  は 6 ~ 14 の正整数を示す。) で示される環状エチレンジオエートを製造するに当たり、解離合の任意の段階で、解離合反応系内にエチレングリコール又は / 及び平均 2 以上 20 番体迄に相当する平均分子量を有する解離合に供せられるものと同様のオリゴエステルを添加する特許請求の範囲第 1 項記載の製造法。

を添加することを特徴とする環状エチレンジオエートの製造法。

(2) 解離合の任意の段階でエチレングリコールを添加する特許請求の範囲第 1 項記載の製造法。

(3) 解離合の任意の段階で平均 2 番体以上 20 番体迄に相当する平均分子量を有する解離合に供せられるものと同様のオリゴエステルを添加する特許請求の範囲第 1 項記載の製造法。

## 3. 詳細な説明

本発明は大環状エチレンジオエートの改良された製造法に関するものである。また、本発明は大環状エチレンジオエートを簡便な方法で高収率で得る工業的に著しく改良された製造法に関するものである。

エチレンブラシレートに代表される大環状エチレンジオエートは一般にジアゾゲンの臭気を有し、スルフィドとして有用な化合物である。この化合物は周知のように該当する脂肪族ジカルボン酸もしくはその低級アルキルエステルとエチ

特開昭57-122078(2)

レンクリコール、又は脂肪族ジカルボン酸とエチレンオキシドを反応させて液状ポリエステルとし、しかる後このポリエステルを熱解重合開環させることにより得られており、この熱解重合開環反応は通常触媒の存在下加熱温度下に行なわれる。

即ち、先行技術に見られる一般的な製造法は、ジカルボン酸もしくはその低級アルキルエステルとエチレンクリコール、又はジカルボン酸とエチレンオキシドを用い、必要ならばアンチオキシダントで示すことができる重結合触媒の存在下最終的には200~300℃の温度で0.1~20mmHg<sup>2</sup>の圧力下で重結合を進めて液状ポリエステルとなし、しかる後重合触媒を加えて0.1~20mmHg<sup>2</sup>の圧力下、重結合を進め閉環して生成する液状エチレンジオエートを蒸留によって精製し、この部分を精製することによって液状エチレンジオエートを得る方法が採用されている。ここで開重合触媒として鉛化合物(特開昭4H-26790号)有機スメ化合物(特開昭52-51385号)アルミ

- 3 -

- 4 -

度の媒体に分散せしめる効率のみで、従つて場合によつてはポリマーが凝聚して大きな塊になつたり、多量の媒体を使用するために反応器の利用効率が著しく低下したりする。あるいは留出液状エチレンジオエートと溶剤が互いに溶解し合つたために分離するための煩雑な操作を必要とする。あるいは、ポリオキシアルキレンクリコール及びその誘導体又は高沸点の一価アルコール、一価脂肪酸およびこれらの誘導体を存在せしめて開重合する方法(特開昭55-120581号)が提案されているがこの方法においては、添加したポリオキシアルキレンクリコールのエーテル結合が分解して種々の分解生成物を生成したり分解ガスが著しく発生して真空度の低下を招いたり液状エチレンジオエートの品質を悪くする。あるいは一価アルコール、一価脂肪酸及びその誘導体の匂いが留出液状エチレンジオエートに混入して香料としての苦気に感影響を与えてたりする等の欠点があつた。

本発明者らはこれらの問題点を一挙に解決す

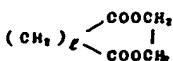
- 5 -

- 6 -

ニウム化合物(特開昭54-115390号)鉛化合物と金属アルコキシドの複合物(特開昭53-84986号)等が提案されているが、これら先行開示された触媒を用いた場合には目的とする液状重合開環と併行して反応系内の液状ポリエステルの重結合及び分子間の架橋反応が併せて残留物の粘度が著しく上昇して操作が非常に困難になつて依然が著しく悪くなり、その結果粘度の低下や、不均一加熱による変化、分離力の発生が起り、留出液状エチレンジオエートの匂い、色などの品質を悪くする等の欠点があつた。

これらの開重合に伴い残留物が高粘度化する欠点を解決する方法として、沸点の不活性溶剤を開重合時に添加するという例(特開昭53-56681号、特開昭55-81875号)が見られるがこの方法において実質的に用いられる触媒は強動パラフィン、固体パラフィンであり、これらは周知の如く前述の液状ポリエステルを溶解するものではなく高粘度のポリマーが比較的低粘

るため開重合反応方法について種々検討を加えた結果両粘度化する以前に開重合反応系内にエチレンクリコール又は/及び低級アルキル酸の混合物に供せられるものと同様のオリゴエステルを添加するという趣旨で簡単な方法を見出し本発明に到達した。即ち本発明は、一般式  
$$ROOC(CH_2)_nCOOR$$
 (式中nは6~14の正整数で  
あり、Rは水素原子又は低級アルキル基のいづれかを示す。)で示される脂肪族ジカルボン酸もしくはそのエーテルとエチレンクリコール、又は脂肪族ジカルボン酸とエチレンオキシドを重結合させて、液状ポリエステルとし、該ポリエステルを熱解重合して次の一般式



(式中nは6~14の正整数を示す。)で示される液状エチレンジオエートを調査するに当り、開重合の任意の段階で、開重合反応系内にエチレンクリコール又は/及び該平均2種体以上20種体迄の平均分子量を有する開重合に供せら

れるものと同様のオリゴエステルを添加することを特徴とする塊状エチレンジオエートの製造方法である。ここで、平均分子量はオリゴエステル製造時の脱水質量もしくは成低級アルコール質量もしくは脱エチレンクリコール質量の測定により、またはオリゴエステルの水酸基量の測定により求めるものとす。

本発明の方法によれば残留ポリマーの高粘度化を防ぐことができ、従つて不均一加熱による架橋反応、分解ガスの発生、湖生物の生成、解離合触媒の活性低下等がなく高収率で高粘度の塊状エチレンジオエートを得ることができ。又オリゴエステルを添加用いれば、半理论上残留ポリマーの減少をなくすことができる。従つて長時間連続して解離合を行つことができ、解離合反応浴の利用効率を著しく高めることができ。他、任意の段階で解離合を終了し、残留ポリマーを排出するに際しても必要ならば、エチレンクリコールで示すことができる化合物を追加添加することにより極めて容易に容易に排出できる。

- 7 -

1、12-ジカルボン酸、トリプタノン-1、13-ジカルボン酸、タブシング酸及びそれらのデカル、エカル、ローブロビル、1ソアロビル、ローブチル、1ソブチル、第2級ブチル又は第3級ブチルエステルである。又解離合触媒は従来公知の解離合触媒が全て使用できる。例えば焼成触媒、ホウ酸触媒等の鉛化合物、ジアルキルスメオキシド、炭酸触媒、硫酸触媒等の無機酸化合物とアルカリ(アルカリ土類、アルミニウム)アルコキシドの複合触媒、アルミニウムアルコキシド、炭酸触媒を有するアルミニウム化合物、チタニウムアルコキシド等を例示することができる。これら解離合触媒の使用量は、通常原料使用したジカルボン酸に対して0.1~10%である。

又添加するエチレンクリコールは通常工業的に得られるものでよく、解離合原料であるポリエステルに用いられるものと同一品種のものが好ましい。又オリゴエステルは前述のエチレンクリコールとジカルボン酸又はその低級エステ

等々、本発明は述べた波及効果をも有するものである。

本発明の方法における効果の作用機構は詳しくは明らかでないが、エチレンクリコール又はノ及びオリゴエステルの添加により、残留ポリマーの低粘度化が起つて低粘度化し、搅拌、伝熱が容易になると同時に従来考えられていたように、閉塞性反応がからずしも充分高分子量のポリエステルを形成させずに、はるかに低粘度化のオリゴマーでも極めて容易に閉塞性反応が起つて容易に留出できるものと思われる。又特に、エチレンクリコールを用いた場合は、生成した塊状エチレンジオエートが低沸点のエチレンクリコールに溶解されて容易に留出できるという効果も有するものと思われる。この誤解状二液体のような低分子状エステルでも解離合条件下で留出しない。

本発明において、原料として用いられる脂肪族ジカルボン酸及びそのエステルとしては、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン酸、ドデカンニ酸、ブリジル酸、ドデカン

- 8 -

又、あるいはエチレンオキシドとカルボン酸の直縮合過程によつて得られるものでよく、平均2量体に相当する平均分子量以上のものでありかつ、添加により低粘度化の効果を有するためには平均20量体に相当する分子量以下のものが用いられる。直縮合度は、直縮合時の脱水質量(成低級アルコール量)又は脱エチレンクリコール量によつて、あるいはオリゴエステルの水酸基量によつて容易に決定される。

本発明の実施方法は、ジカルボン酸もしくはそのエステル1モル当たり、エチレンクリコール(又はエチレンオキシド)1~2モルを用いて脱水又は脱アルコール及び脱エチレンクリコールにより加熱直縮合して塊状ポリエステルとする。ここで塊状ポリエステル化は、通常触媒がなくても進行するが、反応を早めるために三酸化アンチモンに例示される直縮合触媒を用いてもよい。

直縮合は周知のように通常的に1~760mmHgの圧力下200~250°Cの温度で行われる。直縮

- 9 -

-719-

- 10 -

合度は解離合成で決定されるが、二官能以上であれば任意の重合合度でよく本発明の目的を充分に達することができる。

解離合成反応は、解離合成膜を含んだ尚配ポリエステルを0.1~5 mmHg の圧力下230~300 °C の温度条件下で生成する塊状エチレンジオエートを選択的に反応系外に放出させることにより効率的に行える。塊状エチレンジオエートの放出に伴い残留物の粘度が上昇するから任意の段階でエチレンクリコール又は/及び商記のオリゴエステルを添加する。これら化合物の添加方法は、粘度の上昇に伴い間歇的に行つてもよいし、より合意的には連続的に行つてもよい。いずれの場合も塊状エチレンジオエートと共にエチレンクリコールが放出するが、エチレンクリコールのみを添加する場合に最も多く、ついでオリゴエステルの場合は、重合合度に随じ減少する。放出する二つの化合物は2秒分離するので容易に分離することができ、エチレンクリコールは直接使用することができる。エチ

レンクリコールのみを添加する場合は、塊状エチレンジオエートの放出に伴い残留ポリマーが次第に少なくなるので、解離合成を停止し内び膜科ポリエステルを仕込むか、重合合度から開始して解離合成を再開すればよい。

又オリゴエステルを添加する場合は、系内の残留ポリマーを一定にすることができるので、概めて長時間かつて連続的に行つてもよい。又、残留合成膜は最初の仕込み時のポリエステルに添加し、添加するクリコールあるいはオリゴエステルは、無添加で使用してもよいし、一部の膜を仕込みポリエステル添加し、一部の膜を添加クリコールあるいはオリゴエステル中に添加して使用しても、どちらでも本発明の効果は同じである。

こうして放出した製品部分を必要に応じ精製することにより、高純度の好ましい香氣を有す

- 12 -

る塊状エチレンジオエートを得ることができる。このようだ本発明の方法によれば、事実上任意の粘度下で解離合成を連続長時間に亘つて行うことができ、遮断力の簡単な搅拌機器を使用して高収率かつ高純度の塊状エチレンジオエートを得ることができる。

以下に実験例をあげ本発明の効果を更に詳しく述べるが本発明はこれらに限定されない。

#### 実験例 1

蒸留装置及びトルクメーターを付属した搅拌機を有する反応器中にブラシル酸メチル100 g、エチレンクリコール51 gを入れて搅拌しながら原圧下180~230 °C で3時間加熱し成メタノールし、ついで20~10 mmHg の圧力下130~200 °C で、エチレンクリコールを成膜により放出させて、ポリエチレンブラシレートを製造した。ついでジブチルスズオキシド0.2 gを加えて真空度を0.5 mmHg として温度を徐々に上げたところ245 °C から解離合成反応が起り塊状エチレンブラシレートが放出を始めた。30分後には10 g

放出したところでトルクは3.5 kp·cm (回転数100 rpm) に達したのでエチレンクリコールの添加を始めた。放出した塊状エチレンブラシレートとエチレンクリコールは2秒分離するので下層のエチレンクリコールを個別添加した。この操作を内圧260~270 °C 、8時間行つた。この間に頭頸添加したエチレンクリコールの量は60 gであり、搅拌トルクは1.0~1.5 kp·cm (回転数100 rpm) であつた。又、塊状エチレンブラシレートの収量は93 gで純度98.0 % であつた。

#### 比較例 1

エチレンクリコールの添加をしない例は、実験例1と同じ様に重合合度、解離合成したところ1時間後16 g放出したところで、トルクは6 kp·cm 以上 (回転数100 rpm) になつたので搅拌を停止した。以後搅拌をしないまま内圧260~270 °C 、8時間解離合成を行つた結果得られた塊状エチレンブラシレートは45.3 gであつた。

#### 実験例 2

添加用オリゴマーの製造

蒸留設備及び攪拌機を付した反応器にドデカンニ酸 1 モルに対しエチレンクリコール 2.2 モルを入れ 150 ~ 210 °C 2 時間加熱して脱水し、ついで 210 ~ 230 °C で 1 時間加熱して脱エチレンクリコール反応を行いオリゴマーを製造した。このオリゴマーの平均分子量は脱エチレンクリコール量及び水酸基価の測定から求めたところ約 500 であつた。

## 解説台

前述のオリゴマー 50 ドラム及びラウリン酸第 1 スメ 0.25 ドラムを蒸留設備及びトルクメーターを付属した攪拌機及びオリゴエステル添加用導入管を有する反応器中に入れ 0.5mmHg の圧力下徐々に加熱したところ初め少量のエチレンクリコールのみが放出した後 240 °C から解説台が起り塊状エチレンドデカンジオエートが放出した。約 1 時間後 7.5 ドラム放出したところでトルクが 3.5kg·cm (回転数 100 rpm) になつたのでオリゴマーの添加を開始した。トルクは次第に下がり 2 ~ 2.5 kg·cm になつた。25 時間、260 ~ 270 °C の条件で

- 15 -

前述のオリゴマー 50 ドラム及びジブチルスズオキシド 0.19 ドラム及びラウリン酸第 1 スメ 0.15 ドラムを蒸留設備及びトルクメーターを付属した攪拌機及びオリゴエステル添加用導入管を有する反応器中に入れ 0.5mmHg の圧力下徐々に加熱したところ、少量のエチレンクリコールのみが放出した後、240 °C から解説台が起り塊状エチレンドデカンジオエートが放出した。約 1 時間後 7.3 ドラム放出したところでトルクが 3.5kg·cm (回転数 100 rpm) になつたので前述のオリゴマーの添加を始めた。20 時間、260 ~ 270 °C の条件でオリゴマーを放出速度に合わせて 600 ドラム添加し、塊状エチレンジオエート 590 ドラムを得た。この間トルクは、2.0 ~ 2.8 kg·cm (回転数 100 rpm) であつた。

## 実験例 2

## 添加用オリゴマーの製造

前述例 2 と同様な反応器を用いセバシン酸とエチレンクリコールより実験例 2 と同様にしてオリゴマーを製造した。このオリゴマーの分子量は脱エチレンクリコール量及び水酸基価の測定

オリゴマーを 665 ドラム添加し塊状エチレンドデカンジオエート 664 ドラムを得た。その時のトルクは 2.5kg·cm (回転数 100 rpm) であつた。

## 比較例 2

オリゴマーの添加をしない他の実験例 2 と同様に解説台したところ、約 1.5 時間後塊状エチレンドデカンジオエートが約 10 ドラム放出したところでトルクが 6 kg·cm 以上になつたので攪拌が困難となり、解説台を停止した。

## 実験例 3

## 添加用オリゴマーの製造

蒸留設備及び攪拌機を付した反応器にドデカンニ酸 1 モルに対しエチレンクリコール 2.2 モルを入れ 150 ~ 210 °C 2 時間加熱して脱水し、ついで 210 ~ 230 °C で 1 時間加熱して脱エチレンクリコール反応を行いオリゴマーを製造した。このオリゴマーの平均分子量は、脱エチレンクリコール量及び水酸基価の測定から求めたところ約 1000 であつた。

## 解説台

- 16 -

定から求めたところ約 500 であつた。

## 解説台

前述のオリゴマー 50 ドラム及びラウリン酸第 1 スメ 0.29 ドラム及びジブチルスズオキシド 0.29 ドラムを実験例 2 と同様反応器に入れ、実験例 2 と同様に解説台した。240 °C から塊状エチレンセバケートが放出を始め約 1 時間後約 10 ドラム放出したところでトルクが 4 kg·cm に達したので前記オリゴマーの添加を開始した。260 ~ 275 °C の条件でオリゴマーを放出速度に合わせて 550 ドラム添加し、塊状エチレンセバケート 541 ドラムを得た。この間トルクは 1.5 ~ 2.0 kg·cm (回転数 100 rpm) であつた。

## 比較例 3

オリゴマーの添加をしない他の実験例 3 と同様に解説台したところ、約 1.5 時間後塊状エチレンセバケートが 12 ドラム放出したところでトルクが 5.5 kg·cm 以上になつたので攪拌が困難となり、解説台を停止した。

- 18 -

-721-

- 17 -

特開昭57-122078(6)

手 紙 補 正 告 (方式)

昭和56年5月18日

特許庁長官 島田 勝 樹

1. 事件の表示

昭和56年特許願第 7279号

2. 発明の名称

大環状エチレンジオエートの製造法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区日本橋本町4丁目1番地

日曹油化工業株式会社

代表者 稲 次 二

4. 代理人

東京都千代田区大手町二丁目2番1号

日本曹達株式会社内

電話(245) 6234

(6286) 伊藤 嘉之

同 所



- 1 -

5. 補正命令の日付

昭和56年4月28日(発送日)

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書2頁10行目「3. 詳細を説明」を「3. 発明の詳細な説明」に補正する。

- 2 -